BEITRÄGE ZUR KENNTNISS

DES

PHENANTHRENCHINONS.

INAUGURAL-DISSERTATION

DER

HOHEN PHILOSOPHISCHEN FACULTÄT
DER UNIVERSITÄT MARBURG

ZUR

ERLANGUNG DER DOCTORWÜRDE

VORGELEGT VON

ADOLF HOF
AUS STRUTHÜTTEN (KR. SIEGEN).

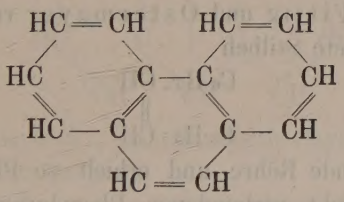
MARBURG
UNIVERSITÄTS-BUCHDRUCKEREI (R. FRIEDRICH).
1880.

Meinen theuren Eltern

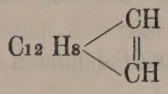
in Liebe und Dankbarkeit

gewidmet.

Das Phenanthrenchinon wurde zuerst von Fittig und Ostermayer[1]) im Jahre 1872 durch Oxydation des Phenanthrens, dem Isomeren des Anthracens, dargestellt, das Phenanthren selbst aber von Fittig und Ostermayer[2]), Graebe[3]) und Hayduck[4]) gleichzeitig im Steinkohlentheer aufgefunden. Erstere (a. a. O.) stellten sofort die Vermuthung auf, dass dem Phenanthren die Strukturformel

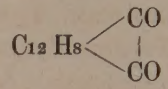


zukomme. Sie bewiesen durch die Oxydation dieses Kohlenwasserstoffs $C_{14}H_{10}$ zu dem Körper $C_{14}H_8O_2$ (Phenanthrenchinon) und $C_{14}H_{10}O_2$ (Diphensäure), dass in ihm die zweiwerthige Gruppe C_2H_2 vorkomme. Darnach musste das Phenanthren angesehen werden als ein Kohlenwasserstoff von der Constitution

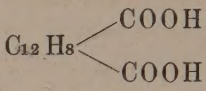


1) Berl. Ber. 5. 936.
2) Ann. Chem. Pharm. 166. 361.
3) Ann. Chem. Pharm. 167. 131.
4) Ann. Chem. Pharm. 167. 177.

Das Phenanthrenchinon hatte dann die Formel



und die Diphensäure



Graebe[1]) wies nun nach, dass das Phenanthren und seine bis dahin bekannten Derivate Diphenylderivate seien, indem er Phenanthrenchinon mit Natronkalk erhitzte und quantitativ Diphenyl erhielt; ferner dass die Gruppe C_2H_2 mit beiden Benzolkernen verbunden sei, dass mithin dem Phenanthren nicht die Constitution

$$\begin{matrix} C_6H_5 \\ | \\ C_6H_3 . C_2H_2 \end{matrix}$$

, sondern

$$\begin{matrix} C_6H_4 . CH \\ | \quad \| \\ C_6H_4 . CH \end{matrix}$$

zukomme, und die Auffassung der Diphensäure als Diphenylcarbonsäure von Fittig und Ostermayer richtig sei.

Graebe leitete Stilben

$$\begin{matrix} C_6H_5 . CH \\ \| \\ C_6H_5 \quad CH \end{matrix}$$

durch eine glühende Röhre und erhielt so Phenanthren. Die vorher nur indirekt verbundenen Phenylgruppen lagern sich unter Verlust von zwei Wasserstoffatomen aneinander.

Schultz[2]) und gleichzeitig Anschütz und Japp[3]) haben ferner nachgewiesen, dass das Phenanthren und seine Derivate Ortho- resp. Diorthoverbindungen sind, dass also die von Fittig und Ostermayer 1872 aufgestellte Constitutionsformel für das Phenanthren die richtige ist.

Das Phenanthren enthält demnach drei normale, condensirte Benzolkerne.

---

1) Berl. Ber. 6. 63.
2) Berl. Ber. 11. 215 u. Ann. Chem. Pharm. 196. 17.
3) Berl. Ber. 11. 211.

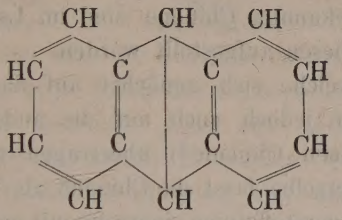
Im Anthracen, dem Isomeren des Phenanthrens, dagegen sind zwei getrennte Benzolringe durch die Gruppe C_2H_2 verkettet, welche je zwei Wasserstoffatome der beiden Benzolringe ersetzt. Die relativen Stellungen der in den Benzolkernen ersetzten Wasserstoffatome sind noch nicht ganz sicher bestimmt. Es ist jedoch höchst wahrscheinlich, dass es je zwei benachbarte sind. Hierfür spricht die Bildung von Anthracenderivaten beim Erhitzen von Phtalsäure-Anhydrid mit Phenolen.

So entsteht aus Phtalsäure-Anhydrid (1,2) und Brenzkatechin Dioxyanthracen (Alizarin):

$$C_6H_4\begin{matrix}-CO-\\-CO-\end{matrix}O + C_6H_4\begin{matrix}-OH\\-OH\end{matrix} = C_6H_4\begin{matrix}-CO-\\-CO-\end{matrix}C_6H_2(OH)_2 + H_2O$$

Phtalsäure-Anhydrid. Brenzkatechin. Alizarin.

Es kommt demnach dem Anthracen die Strukturformel zu:



Wie schon bemerkt, entsteht durch Oxydation von Phenanthren das Phenanthrenchinon.

Fittig und Ostermayer[1]) wandten als Oxydationsmittel chromsaures Kali und Schwefelsäure an, und auch Graebe[2]) empfiehlt zur Darstellung des Chinons in grösserer Menge dieses Verfahren. Zur Darstellung im Kleinen löste er Phenanthren in 4—5 Theilen Eisessig in der Wärme und fügte dieser Flüssigkeit nach und nach eine Lösung von etwas über 2 Theilen Chromsäure in 5—6 Theilen Eisessig zu. Er erhielt so bei gut verlaufender Reaktion vorwiegend Chinon, welches durch Krystallisation am besten aus Eisessig leicht rein erhalten wurde. Bequemer jedoch ist es, das Oxydationsprodukt mit Hülfe von

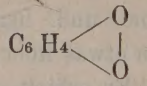
1) Berl. Ber. 5. 936.
2) Ann. Chem. Pharm. 167. 139.

saurem schwefligsaurem Alkali von unangegriffenem Phenanthren und etwa entstandenem Anthrachinon zu trennen; denn bekanntlich wird die grösste Menge von Phenanthrenchinon aus Anthracen haltigem Material dargestellt. In der Wärme löst sich das Chinon leicht in saurem schwefligsaurem Alkali, während die Verunreinigungen unangegriffen bleiben, und wird bei Zusatz von Schwefel- oder Salzsäure zum Filtrat als eine aus feinen gelben Nadeln bestehende Masse erhalten. Das so erhaltene Chinon ist zur Darstellung von in den gewöhnlichen Lösungsmitteln löslichen Derivaten hinreichend rein; zur Darstellung in solchen unlöslicher Verbindungen ist es nöthig, durch Umkrystallisiren aus Alkohol, Benzol oder Eisessig es von jeder Beimengung zu befreien.

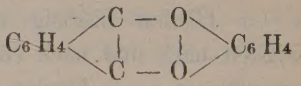
Ueber die Constitution des Phenanthrenchinons und überhaupt aller bis jetzt bekannter Chinone sind im Laufe der Zeit eine Reihe von Hypothesen aufgestellt worden.

Die eine, welche sich zunächst auf das Naphtochinon [1]) erstreckte, später jedoch auch auf die anderen, unterdessen bekannt gewordenen Chinone [2]) übertragen wurde, rührt von Graebe her. Derselbe fasst die Chinone als Verbindungen auf, in welchen die Sauerstoffatome einerseits mit einander, anderseits mit Kohlenstoff verbunden sind; sie enthalten also die Gruppe

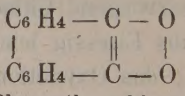
Er gibt dem Benzochinon, dem Anthrachinon und dem Phenanthrenchinon die folgenden Formeln



Benzochinon.



Anthrachinon.



Phenanthrenchinon.

1) Ann. Chem. Pharm. 146. 3.

2) Ann. Chem. Pharm. 167. 163.

Auch behauptet er, dass die Chinone der Orthoreihe angehörten.

Der Ansicht Graebe's über die Constitution des Anthrachinons traten zuerst Fittig[1]) und Zincke[2]) entgegen. Fittig stellte für das Anthrachinon die Strukturformel

$$C_6H_4\begin{matrix}-CO-\\-CO-\end{matrix}C_6H_4$$

als höchst wahrscheinlich hin. Er fusste auf der Thatsache, dass Kekulé und Franchimont[3]) bei der trockenen Destillation von benzoësaurem Calcium Anthrachinon erhalten hatten. Fittig (a. a. O.) erklärt sich diese Bildung des Anthrachinons so, dass die im Carboxyl enthaltene Hydroxylgruppe als Wasser austrete und wechselseitige Bindung der beiden Reste stattfinde.

$$\begin{matrix}C_6H_4.H.COOH\\C_6H_4.H.COOH\end{matrix} = C_6H_4\begin{matrix}-CO-\\-CO-\end{matrix}C_6H_4 + 2H_2O$$

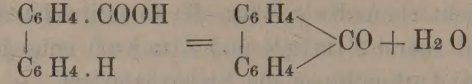
2. Mol. Bezoësäure. Anthrachinon.

Der letzte Zweifel über die Constitution des Anthrachinons, sagt Fittig weiter, wird durch die Beobachtung von Graebe und Liebermann beseitigt, dass aus Anthrachinon beim Schmelzen mit Kalihydrat wieder Benzoësäure entsteht. Es ist dies genau die umgekehrte Reaktion von der, die bei der Bildung des Anthrachinons aus der Benzoësäure stattfindet. Fittig fand, dass gegen schmelzendes Kalihydrat das Diphenylenketon sich genau so verhalte wie das Anthrachinon; dass wie das Anthrachinon Benzoësäure, so das Diphenylenketon unter Sprengung der Kette Phenylbenzoësäure liefere, und dass umgekehrt das Destillationsprodukt von phenylbenzoësaurem Calcium mit Aetzkalk Diphenylenketon sei. Es bestehe nur der Unterschied, dass bei der Bildung des Anthrachinons zu der Reaktion zwei Molecüle Benzoësäure erforderlich seien, während bei der Phenylbenzoësäure:

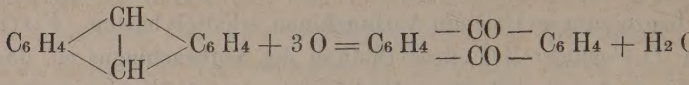
$$\begin{matrix}C_6H_4.COOH\\|\\C_6H_5\end{matrix},$$

1) Berl. Ber. 6. 168.
2) Berl. Ber. 6. 137.
3) Berl. Ber. 5. 908.

die in ihrem Molekül schon das zweite Atom C_6H_5 enthalte, dieselbe Reaktion innerhalb eines Moleküls verlaufe:



Fittig erklärt sich die Bildung des Anthrachinons aus dem Anthracen derart, dass durch den Eintritt der beiden Sauerstoffatome die Verbindung der beiden mittleren Kohlenstoffatome gesprengt werde:



Anthracen. Anthrachinon.

Gestützt auf die Ergebnisse der Untersuchungen von Kekulé und Franchimont, von Graebe und Liebermann behauptet er (a. a. O.) ferner, dass das Anthrachinon, über dessen Constitution jetzt kaum noch ein Zweifel herrschen könne, auf das Deutlichste zeige, dass bei der Chinonbildung durch den Eintritt von zwei Sauerstoffatomen eine zum Zusammenhalt des Moleküls überflüssige Bindung zweier Kohlenstoffatome aufgehoben werde.

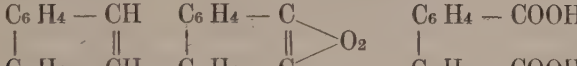
Für Graebe[1]) sind jedoch die Gründe, welche für den ketonartigen Charakter der Chinone sprechen, nicht entscheidend genug, und er behält desshalb für das Phenanthrenchinon seine Ansicht bei. Er gibt zu, dass das von Kekulé und Franchimont beobachtete Auftreten von Anthrachinon beim Erhitzen von benzoësaurem Kalk, sowie die Bildung der Rufigallussäure und des Anthrachrysons einfacher durch die von Fittig ausgesprochene Ansicht zu erklären seien, dass ferner das Verhalten des Anthrachinons und Phenanthrenchinons beim Schmelzen mit Aetzkali und beim Erhitzen mit Natronkalk zu Gunsten dieser Ansicht angeführt werden könne. Doch führt er als Hauptgrund gegen diese Ansicht an, dass Acetone bei der Reduktion mit Zinkstaub für ein Atom Sauerstoff zwei Wasserstoffatome aufnehmen und sich in secundäre Alkohole verwandeln, während bei keinem Chinon eine analoge Reaktion

1) Ann. Chem. Pharm. 167. 163.

bekannt sei, sondern immer auf jedes Sauerstoffatom bei der Entstehung des Endproduktes nur ein Wasserstoffatom komme; dass ferner in den Acetonen sich das eine Sauerstoffatom durch zwei Chloratome ersetzen lasse, in den Chinonen aber an Stelle der beiden Sauerstoffatome nicht vier, sondern nur zwei Chloratome treten. Ausserdem würden bei der Bildung der Chinone aus den Kohlenwasserstoffen zwei Sauerstoffatome für zwei Wasserstoffatome eingeführt, die Acetone dagegen entständen aus den Kohlenwasserstoffen durch Umwandlung der Methylengruppe im Carbonyl.

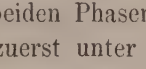
Fittig und Siepermann[1]) stellten bei Gelegenheit der Untersuchung des aus Mesitylen erhaltenen Chinons die Behauptung auf, dass auch das Phenanthrenchinon zweimal die Gruppe CO enthalte.

Nach der Graebe'schen Hypothese:



Phenanthren. Phen. Chinon. Diphensäure.

müsse man annehmen, dass die beiden zuerst in den Kohlenwasserstoff eintretenden Sauerstoffatome nicht einmal im Stande seien, die doppelte Bindung zweier Kohlenstoffatome aufzuheben, dass aber, wenn darauf noch ein drittes Sauerstoffatom hinzutrete, die beiden Kohlenstoffatome sofort vollständig auseinander gerissen würden. Diese Annahme enthalte etwas Gezwungenes. Ungleich wahrscheinlicher sei die Annahme, das die Trennung der beiden Kohlenstoffatome in den beiden Phasen des Oxydationsprocesses successive erfolge, dass zuerst unter Aufhebung der doppelten Bindung das Chinon



und dann bei weiterer Oxydation durch vollständige Trennung der beiden Kohlenstoffatome die Diphensäure

1) Ann. Chem. Pharm. 180. 24.

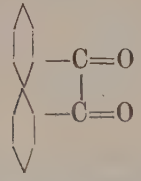
$$\begin{array}{l} C_6H_4 - COOH \\ | \\ C_6H_4 - COOH \end{array}$$

entstehe.

Fittig und Siepermann (a. a. O.) gehen sogar noch weiter und behaupten, die Analogie zwischen dem Phenanthrenchinon, Naphtochinon und den Chinonen der Benzol-Kohlenwasserstoffe sei so ausserordentlich gross, dass es vorläufig schwer sein dürfte, hinreichend charakteristische Verschiedenheiten im chemischen Verhalten dieser Körper aufzufinden, um die Ansicht, dass sie verschiedenartig constituirten Körpergruppen angehörten, begründen zu können.

Die Thatsache, dass Benzo- und Naphtochinon mit sauren schwefligsauren Alkalien keine Verbindungen eingehen, scheint gegen diese Behauptung zu sprechen. Doch wird wohl im Laufe der Zeit durch die Untersuchungen, welche über die verschiedenen Chinone im hiesigen chemischen Institute angestellt werden, klar gelegt werden, ob und wie weit diese Behauptung richtig ist.

Auch Anschütz und Schultz[1]) bekennen sich zu der Ansicht Fittigs, wonach dem Phenanthrenchinon die Constitutionsformel zukommt:



Nach ihnen spricht noch die Thatsache für diese Ansicht, dass das Chinon mit alkoholischem Ammoniak eine Imidverbindung $C_{14}H_9NO$ bildet, welche durch Wasser, leichter durch Säuren unter Wasseraufnahme und Abspaltung von Ammoniak Chinon zurückbildet.

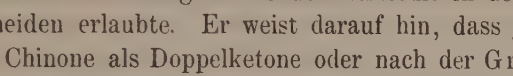
Auf die Wichtigkeit des Studiums der Ammoniak- und Aminderivate der Chinone wurde bereits von Schultz[2]), mehr

1) Ann. Chem. Pharm. 196. 56.

2) Berl. Ber. 10. 1791.

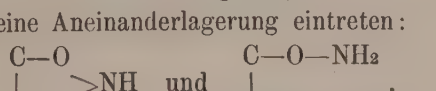
aber noch von Zincke[1]) in einer Anmerkung zu einer Abhandlung über das Verhalten des von ihm und Breuer entdeckten Chinons von der Formel $C_{16}H_{10}O_2$ gegen Ammoniak aufmerksam gemacht. Zincke meint, dass sich durch ein eingehenderes Studium derselben ein Material herbeischaffen liesse, welches die Frage nach der Bindung der Sauerstoffatome in den Chinonen zu entscheiden erlaubte. Er weist darauf hin, dass je nachdem man die Chinone als Doppelketone oder nach der Graebe'schen Ansicht zusammengesetzt denke, die Ammoniak- oder Aminderivate der Chinone verschieden sein müssten. Bei dem Vorhandensein von 2 Carbonylgruppen, gleichgültig ob dieselben verbunden seien oder nicht, sei eine Addition mit oder ohne späteren Austritt von Wasser zu erwarten, wie dieses die folgenden Formeln ausdrücken sollen:

1)

2)


Doch könne auch unter Bildung von Wasser ein Austausch des Sauerstoffs gegen NH stattfinden:

Enthielten die Chinone kein Carbonyl, so könne eine Additon in dem obigen Sinne nicht vor sich gehen; nur unter Abspaltung von H_2 könne eine Aneinanderlagerung eintreten:



während bei etwaigem Austausch von Sauerstoff gegen NH die Gruppen

1) Berl. Ber. 11. 1997.

sich bilden könnten, welche mit den aus dem Carbonyl entstehenden nicht ohne weiteres identificirt werden dürften.

Auch erwähnt Zincke (a. a. O.), dass die Auffassung des Phenanthrenchinons als Diketon dasselbe in sehr nahe Beziehung zum Benzil

$$\begin{array}{l} C_6H_5—CO \\ \quad\quad | \\ C_6H_5—CO \end{array}$$

bringe. Und in der That scheine das Benzil nach den Versuchen von Laurent ganz ebenso zu reagiren wie Phenanthrenchinon.

Diese Analogie hatte bereits Baeyer gelegentlich der ersten Publication über Diphenylenglycolsäure $(C_6H_4)_2COH.COOH$ hervorgehoben.

Bestätigt haben sich diese Vermuthungen durch die Untersuchungen von Anschütz und Schultz[1]).

Einleuchtend wird diese Analogie, vergleicht man die beiden Reihen:

$C_6H_5—CO$ $\quad\quad\vert$ $C_6H_5—CO$	C_6H_5 C_6H_5 $>COHCOOH$	$C_6H_5.COOH$ $C_6H_5.COOH$	$C_6H_5.C=NH$ $\quad\quad\vert$ $C_6H_5.C=O$
Benzil.	Benzilsäure.	Benzoësäure.	Benzilimid.

$C_6H_4—CO$ $\vert\quad\vert$ $C_6H_4—CO$	C_6H_4 $\vert\quad >COH.COOH$ C_6H_4	$C_6H_4—COOH$ $\vert$ $C_6H_4—COOH$	$C_6H_4.C=NH$ $\vert\quad\vert$ $C_6H_4.C=O$
Phenanthrenchinon.	Diphenylenglycolsäure.	Diphensäure.	Phenanthrenchinon-Imid.

Ich habe nun, um einen weiteren Vergleich zwischen Phenanthrenchinon und Benzil zu ermöglichen, die Einwirkungen von Ammoniak und Methyl- resp. Aethylamin auf Phenanthrenchinon einer genaueren Untersuchung unterworfen, zugleich aber nicht aus dem Auge gelassen, wenn möglich Aufklärung über die Constitution des Phenanthrenchinons zu geben.

Das Phenanthrenchinon, welches ich bei meinen Untersuchungen angewendet habe, stammt aus der chemischen Fabrik von Kahlbaum in Berlin. Es wurde durch saures schweflig-

saures Alkali von mir gereinigt und wenn nöthig nochmals aus Alkohol umkrystallisirt.

Ebenso stammten Methyl- und Aethylamin aus jener Fabrik; es waren 30 procentige wässerige Lösungen.

Durch die Einwirkung von alkoholischem Ammoniak auf Phenanthrenchinon wurden von mir 4 Körper erhalten.

Der erste, von Anschütz und Schultz Phenanthrenchinonimid genannt, hat die Formel $C_{14}H_9NO$ und schmilzt bei 158—159°. Er ist eine sehr schwache Base, indem seine Salze durch Wasser sehr leicht zerlegt werden. Mit Essigsäure-Anhydrid bildet er nicht die Acetyl-Verbindung, sondern das Anhydrid von der Formel $C_{28}H_{16}N_2O$ und dem Schmelzpunkt 250°.

Der zweite Körper zeigt keine basischen Eigenschaften. Er schmilzt über 250° und sublimirt in durchsichtigen, gelben, rhombischen Tafeln. Formel $C_{28}H_{16}N_2$.

Das dritte Ammoniakderivat hat die Formel $C_{28}H_{19}N_3O$ und einen Schmelzpunkt, welcher über 250° liegt. Es zeigt basische Eigenschaften. Folgende Salze wurden dargestellt und genauer untersucht: das salzsaure, das schwefelsaure, das oxalsaure und das pikrinsaure.

Das vierte Derivat zeigt sehr schwache basische Eigenschaften. Die alkoholische Lösung fluorescirt schön grün.

Methylamin liefert mit Phenanthrenchinon drei Körper:

Der erste schmilzt bei 185—186° und hat starke basische Eigenschaften. Es wurden das salzsaure, schwefelsaure, oxalsaure und pikrinsaure Salz untersucht.

Formel: $C_{16}H_{14}N_2$.

Der zweite schmilzt über 250° und zeigt sehr schwache basische Eigenschaften.

Formel: $C_{44}H_{30}N_2O_3$.

Der dritte sublimirt in schönen rhombischen Tafeln.

Das Nähere über die einzelnen erhaltenen Derivate ist weiter hinten zu finden.

v. Sommaruga in Wien hat gelegentlich seiner Untersuchungen über das Verhalten des Isatins gegen Ammoniak

auch die Einwirkung von alkoholischem Ammoniak auf Phenanthrenchinon studirt. In einer vorläufigen Notiz[1]), die positive Resultate noch nicht enthält, macht er hierauf aufmerksam.

Zincke[2]) erwiderte hiergegen, dass er bereits seit einiger Zeit die Untersuchung der Ammoniakderivate der Chinone aufgenommen habe, da Anschütz und Schultz ihre eigenen Versuche zu unterbrechen die Freundlichkeit gehabt hätten. Im Interesse einiger seiner Schüler sehe er sich genöthigt, nochmals darauf aufmerksam zu machen. Zu gleicher Zeit giebt er eine kurze Uebersicht der von Herrn Plimpton durch Einwirkung von Ammoniak und primärer Amine auf Naphtochinon und durch Einwirkung derselben Agentien auf Phenanthrenchinon von mir bis zu der Zeit erzielten Resultate.

Dennoch hat v. Sommaruga das Studium der Einwirkung von alkoholischem Ammoniak auf Phenanthrenchinon fortgesetzt und seine Resultate veröffentlicht[3]). Inzwischen waren die von Zincke angedeutenden Untersuchungen von mir fortgesetzt und auch schon ziemlich zum Abschluss gebracht worden. Eine Veröffentlichung meinerseits geschah nicht, da zur Abrundung der Arbeit noch die Methyl- und Aethylaminderivate einer genaueren Untersuchung unterzogen werden sollten.

Ich übergebe desshalb trotz der bereits von v. Sommaruga veröffentlichten Resultate die von mir erhaltenen der Oeffentlichkeit und bemerke noch, dass ich in einzelnen Punkten gänzlich andere Resultate erzielt habe. Ich weise nur auf das dritte Ammoniakderivat von der Zusammensetzung $C_{28}H_{19}N_3O$ hin.

---

1) Berl. Ber. 12. 979.
2) Berl. Ber. 12. 1641.
3) Monatshefte für Chemie. I. Bd. II. Heft. Wien 1880.

Einwirkung von alkoholischem Ammoniak auf Phenanthrenchinon.

Erstes Ammoniakderivat.

Löst man Phenanthrenchinon in gelinder Wärme in concentrirtem alkoholischem Ammoniak, oder leitet man Ammoniakgas in eine warme, alkoholische Lösung des Chinons, so krystallisiren beim Erkalten der Flüssigkeit lange, sehr elastische, glänzende, gelbe Nadeln heraus, welche bei 158—159° schmelzen und nach der Formel $C_{14}H_9NO$ zusammengesetzt sind. Aus heissem, ammoniakhaltigem Alkohol lassen sie sich ohne Veränderung umkrystallisiren. Sie werden wieder als lange, gelbe, sehr elastische Nadeln gewonnen. Beim Erwärmen mit reinem Alkohol tritt theilweise Rückverwandlung in Chinon ein. Wird das Umkrystallisiren aus reinem Alkohol öfter wiederholt, so erhält man schliesslich reines Chinon. Rascher lässt sich diese Umwandlung durch Kochen mit Alkohol am Rückflusskühler erreichen.

Eigenthümlich ist es, dass man beim Umkrystallisiren aus reinem Alkohol als Krystallisationsproduct immer die langen gelben Nadeln erhält, welche selbst unter dem Mikroskop als einheitliche Substanz erscheinen, auch leidlich constant schmelzen, dennoch aber ein Gemenge der reinen Verbindung $C_{14}H_9NO$ mit Chinon sind. Es wurden als Schmelzpunkte der Nadeln erhalten 168—169°, 170—172°, 172—174°, 174—176°, 176—178°, 192—194° und endlich 197° als Schmelzpunkt des reinen Chinons.

Anschütz und Schultz[1]) haben augenscheinlich bei ihren Versuchen diese leichte Rückverwandlung in Chinon beim Umkrystallisiren aus Alkohol übersehen. Sie geben den Schmelzpunkt zu 167° an und beschreiben den Körper als braungefärbte

1) Ann. Chem. Pharm. 196. 51.
Berl. Ber. 10. 23. wird der Schmelzpunkt zu 147° angegeben.

Nadeln. Sie haben offenbar ein Gemenge der reinen Verbindung mit Chinon unter Händen gehabt und untersucht. Sie geben der Verbindung den Namen Phenanthrenchinonimid. Als solches soll es auch im Verlaufe dieser Abhandlung bezeichnet werden.

Um eine grössere Menge dieses Phenanthrenchinonimids von dem Schmelzpunkt 158—159° zu erhalten, wurde in heisses, alkoholisches Ammoniak eine grössere Menge Chinon nach und nach eingetragen. Dieses löste sich bedeutend rascher in dieser ammoniakalischen Flüssigkeit, als in siedendem, reinem Alkohol. Die heisse Lösung wurde filtrirt und zum Krystallisiren hingestellt. Aus ihr schossen beim Erkalten lange, gelbe, sehr biegsame, glänzende Krystalle vom Schmelzpunkt 158—159° an. Diese sind vollständig rein und können ohne Weiteres zur Analyse verwendet werden. Grössere, selbst messbare Krystalle erhält man aus der heissen Lösung, wenn man sie warm stellt. Sie erscheinen so als dunkelgelbe bis braunrothe Prismen, welche, soweit sich mit der Loupe constatiren liess, rhombische Prismen mit einem Pinakoide sind, die sich nach oben bedeutend verjüngen. Ich führe nachstehend die Resultate einiger Elementaranalysen an:

I. 0,1524 gr Substanz ergaben 0,4522 gr CO_2 und 0,0701 gr H_2O.

II. 0,1563 gr Substanz ergaben 0,4695 gr CO_2 und 0,0694 gr H_2O.

III. 0,2007 gr Substanz ergaben 0,5986 gr CO_2 und 0,0826 gr H_2O.

IV. 0,1902 gr Substanz ergaben bei 725 mm Barometerstand und 7,3° Temperatur 12,00 ccm an feuchtem Stickstoff.

	I.	II.	III.	IV.
C	80,9234	81,923	81,34	—
H	5,1035	4,93	4,806	—
N	—	—	—	7,2856

Diese Analysen wurden theils mit gepulvertem Kupferoxyd, theils im offenen Rohr im Sauerstoffstrom ausgeführt. An Stelle der reducirten Kupferspirale wurde eine Silberspirale angewendet.

Der Stickstoff wurde nach Dumas bestimmt.

Die erhaltenen Zahlen stimmen zu der Formel $C_{14}H_9NO$, welche verlangt

81,16 % C; 4,348 % H und 6,763 % N.

Die Einwirkung des Ammoniaks verläuft jedenfalls nach der Gleichung

$$C_{14}H_8\begin{cases}O\\O\end{cases} + NH_3 = C_{14}H_8\begin{cases}O\\NH\end{cases} + H_2O.$$

Die von Anschütz und Schultz vorgeschlagene Bezeichnung Phenanthrenchinonimid ist mithin sehr passend.

Das Phenanthrenchinonimid wird unter Aufnahme von Wasser und Abgabe von Ammoniak durch heisses Wasser, leichter durch Säuren zu Phenanthrenchinon sehr rasch reducirt. Diese leichte Zerlegbarkeit durch Salzsäure wurde benutzt, um eine Ammoniakbestimmung mittelst Platinchlorid auszuführen. Die Substanz wurde zu dem Zwecke in einem Becherglase mit Wasser und darauf mit conc. Salzsäure versetzt und längere Zeit auf dem Wasserbade erwärmt. Nach dem Erkalten wurde das abgeschiedene Chinon auf einem bei 100° getrockneten Filter gesammelt und gewogen. Das frei gewordene Ammoniak, als NH_4Cl in dem Filtrate vorhanden, wurde als Platinsalmiak ($PtCl_4$, $2NH_4Cl$) bestimmt.

0,8222 gr Substanz ergaben 0,8178 gr = 99,4649% Chinon und

0,8135 gr $PtCl_4, 2NH_4Cl$ = 0,0620 gr NH_3 = 7,5407 % NH_3 = 6,210 % N.

Die Berechnung verlangt 100,48 % Chinon und 6,763 % N.

Auf dieselbe Weise wurde eine Ammoniakbestimmung eines Zwischenproductes ausgeführt, welches durch Kochen von Phenanthrenchinonimid mit reinem Alkohol erhalten wurde und den Schmelzpunkt 170 — 172° hatte. Es war also offenbar ein Ge-

menge von Chinonimid und Chinon, jedoch in einheitlich aussehenden Nadeln auskrystallisirt.

0,3138 gr Substanz ergaben 0,1000 gr Platinsalmiak und 0,3032 gr Chinon, mithin

96,6221 % regenerirtes Chinon und 2,645 % NH_3.

Ferner wurde eine Verbrennung dieses bei 170—172° schmelzenden Zwischenproductes mit gepulvertem Kupferoxyd ausgeführt.

I. 0,1925 gr Substanz ergaben 0,5662 gr CO_2 und 0,0754 gr H_2O.

II. 0,2418 gr Substanz ergaben bei 448 mm Barometerstand und 10° Temperatur 7,75 ccm an feuchtem Stickstoff.

	I.	II.
C	80,217	—
H	4,463	—
N	—	3,79

Diese Resultate, besonders aber der geringe Stickstoffgehalt, lassen sich mit keiner Formel in Einklang bringen.

Dass dieses Zwischenprodukt ein Gemenge von Chinonimid und Chinon war, wurde fernerhin dadurch constatirt, dass aus einer alkoholischen Lösung desselben, der viel Wasser zugesetzt war, beim Erkalten zuerst Chinon als schwerer löslich auskrystallisirte und dann erst das Chinonimid in längeren Nadeln.

Zur weiteren Feststellung dieser Thatsache krystallisirte ich ein Gemenge bestimmter Verhältnisse von Chinonimid und Chinon aus Alkohol um.

Es wurden folgende Resultate erzielt:

1 Theil Phenanthrenchinonimid + 1 Theil Phenanthrenchinon ergaben lange, gelbe, sehr elastische Nadeln vom Schmelzpunkt 172—174°;

2 Theile Chinonimid + 1 Theil Chinon ähnliche Nadeln vom Schmelzpunkt 169—171°.

Das Gemenge von 1 Theil Chinonimid und 2 Theilen Chinon ergab beim Umkrystallisiren aus Alkohol zunächst unverändertes Chinon und dann bei 174—176° schmelzende Nadeln.

Endlich kochte ich Phenanthrenchinonimid ca. 20 Minuten mit verdünntem Alkohol am Rückflusskühler. Auf diese Weise erhielt ich bei 174—176° schmelzende, lange, gelbe Nadeln, welche sich als identisch mit den obigen bei 174—176° schmelzenden erwiesen.

Das Phenanthrenchinonimid löst sich leicht in heissem Alkohol, sehr leicht in Benzol, ziemlich leicht in Petroläther. Aus Benzol konnte es der allzugrossen Löslichkeit wegen krystallisirt nicht erhalten werden.

Beim längeren Erwärmen mit Alkohol, am besten mit sehr verdünntem, geht es, wie bereits oben erwähnt, unter Aufnahme von Wasser und Abspaltung von Ammoniak in Chinon über. Das freigewordene Ammoniak kann leicht durch feuchtes rothes Lackmuspapier nachgewiesen werden.

In conc. Schwefelsäure löst sich das Imid mit rother Farbe; doch wird aus dieser Lösung schon nach kurzer Zeit, schneller durch Zusatz von Wasser, Chinon regenerirt.

Erhitzt man es dagegen längere Zeit mit conc. Schwefelsäure, so bleibt selbst bei Wasserzusatz die Lösung klar.

Setzt man das Imid den Dämpfen rauchender Salzsäure aus, so verwandelt es sich in einen rothen Körper, der jedoch bei Wasserzusatz unter Rückbildung von Chinon zerlegt wird.

In conc. Salzsäure löst es sich ebenfalls mit rother Farbe; doch tritt auch hier bald Zerlegung ein. Ebenso verhält es sich gegen rauchende Salpetersäure und gegen Phosphortrichlorid.

Mit Acetylchlorid erhält man gleichfalls eine rothe Lösung, die jedoch bei längerem Erwärmen oder Abdunsten des überschüssigen Acetylchlorids ebenfalls zerlegt wird.

Mit Essigsäure-Anhydrid gibt das Phenanthrenchinonimid einen bei 247° schmelzenden, zu Warzen gruppirten, aus gelblichen Nadeln bestehenden Körper, der mit Ausnahme von Benzol in allen gewöhnlicheren Lösungsmitteln so gut wie un-

löslich ist. Aus Benzol wird er bei Zusatz von Petrolaether in schönen gelben Krystallen, welche wie Rhomboëder aussehen, erhalten. Das so gereinigte Produkt zeigt den Schmelzpunkt 250°.

Mit Benzoësäure-Anhydrid erhält man denselben Körper. Er schmilzt bei 243°, zeigt aber schon nach einmaligem Umkrystallisiren aus Benzol den Schmelzpunkt 250°.

Phenanthrenchinonimid-Anhydrid.

Wird Phenanthrenchinonimid, wie bereits oben erwähnt, mit Essigsäure-Anhydrid erhitzt, so erhält man einen Körper, welcher bei 247° schmilzt, nach einmaligem Umkrystallisiren aus Benzol jedoch den Schmelzpunkt 250° zeigt. Es wird nicht, wie man vermuthen sollte, der Wasserstoff der Imid-Gruppe durch Essigsäure ersetzt, sondern das Anhydrid wirkt wasserentziehend ein, entsprechend der Gleichung:

$$2\,C_{14}H_8ONH - 2\,H_2O = C_{28}H_{16}N_2O.$$

Die zur Analyse verwendete Substanz wurde auf folgende Weise gereinigt:

Zu der Lösung des Rohproduktes in Benzol wurde ungefähr ebensoviel Petroläther zugesetzt. Die auskrystallisirten, wie Rhomboëder aussehenden Krystalle wurden pulverisirt, bei 100° getrocknet und so zur Analyse verwendet.

I. 0,1948 gr Substanz ergaben 0,6056 gr CO_2 und 0,0823 gr H_2O.

II. 0,1771 gr Substanz ergaben 0,5502 gr CO_2 und 0,0701 gr H_2O.

III. 0,2490 gr Substanz ergaben bei 750 mm. Barometerstand und 20° Temperatur 15,50 ccm. an feuchtem Stickstoff.

	I.	II.	III.
C	84,786	84,729	—
H	4,684	4,398	—
N	—	—	7,022

Die erste Verbrennung wurde mit gepulvertem Kupferoxyd, die zweite dagegen im offenen Rohr im Sauerstoffstrom ausgeführt.

Die Formel $C_{28}H_{16}N_2O$ verlangt:

84,8485% C; 4,0404% H und 7,0707% N.

Da dieser Körper nach der Gleichung

$$2\,C_{14}H_8ONH - H_2O = C_{28}H_{16}N_2O$$

entsteht, so wird Phenanthrenchinonimid-Anhydrid die beste Bezeichnung für ihn sein.

Am zweckmässigsten wird er dargestellt, indem man Essigsäure-Anhydrid zum Sieden erhitzt und auf einmal eine grössere Menge Phenanthrenchinonimid einträgt. Es erfolgt sofortige Lösung, aus der jedoch schon in der Hitze das Imid-Anhydrid auskrystallisirt. Das so erhaltene Produkt wird, da es in Alkohol unlöslich, in Eisessig schwer löslich ist, aus Benzol auf die oben angegebene Weise gereinigt.

Rauchende Salzsäure wirkt auf das Imid-Anhydrid nicht ein.

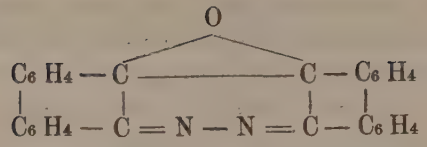
Mengt man es innig mit PCl_5 und erhitzt das Gemenge über freiem Feuer, so wird nicht, wie man erwarten sollte, der Sauerstoff durch Cl_2 ersetzt, sondern man erhält durch Wasser das Phenanthrenchinonimid-Anhydrid unverändert wieder.

Dass Essigsäure-Anhydrid nur Wasser entziehend auf Phenanthrenchinonimid einwirkt, erhellt daraus, dass man mit Benzoësäure-Anhydrid ebenfalls das oben näher bezeichnete Chinonimid-Anhydrid erhält.

Da dem Phenanthrenchinonimid die Strukturformel zukommt:

$$\begin{array}{l} C_6H_4 - C.NH \\ \quad | \qquad\quad | \\ C_6H_4 - C.O \end{array}$$

so wird man die Constitution des Phenanthrenchinonimid-Anhydrids am besten durch die Formel ausdrücken können:



Der Sauerstoff kann nicht, wie man vermuthen sollte, durch Cl_2 ersetzt werden.

Einwirkung von alkoholischem Ammoniak auf Phenanthrenchinon bei höherer Temperatur.

Zweites Ammoniakderivat.

Wird Phenanthrenchinon längere Zeit mit einem Ueberschuss von alkoholischem Ammoniak im zugeschmolzenen Rohr auf höhere Temperatur erhitzt, so beobachtet man, wie bereits Anschütz und Schultz (a. a. O.) angeben, zuerst die Bildung von Phenanthrenchinonimid. Wird das Erhitzen jedoch längere Zeit fortgesetzt, so erhält man nach dem Erkalten als Krystallisationsprodukt ein Gemenge zweier Körper, von denen der eine in schönen, Dichroismus zeigenden, grünen, metallisch glänzenden Schuppen, der andere in gelben Krusten vorhanden ist. Als Trennungsmittel beider kann nur Eisessig angewandt werden, in welchem sich die gelben Krusten mit ziemlicher Leichtigkeit lösen. Man erhält alsdann als Rückstand die oben genauer characterisirten Schuppen. Diese sublimiren in schönen, gelben, rhombischen Tafeln, deren Schmelzpunkt über 250° liegt.

Zur Analyse kann man die gereinigten Schuppen verwenden; besser jedoch ist es, durch wiederholte Sublimation sie von allen Verunreinigungen zu befreien.

Durch Elementar-Analysen wurden folgende Resultate erzielt:

I. 0,2536 gr Substanz ergaben 0,8098 gr CO_2 und 0,1040 gr H_2O.

II. 0,1642 gr Substanz ergaben 0,5287 gr CO_2 und 0,0680 gr H_2O.

III. 0,2164 gr Substanz ergaben bei 748,7 mm Barometerstand und 2,7° Temperatur 13 ccm an feuchtem Stickstoff.

	I.	II.	III.
C	87,088	87,814	—
H	4,557	4,601	—
N	—	—	7,298

Die beiden ersten Analysen wurden mit chromsaurem Blei ausgeführt. Zu I wurde Substanz angewandt, welche durch Kochen mit Eisessig von den Nebenprodukten befreit, zu II und III dagegen solche, welche durch einmalige Sublimation erhalten worden war.

Obige Zahlen passen, wie schon Anschütz und Schultz in kurzer Notiz (a. a. O.) mittheilen, auf die Formel $C_{28}H_{16}N_2$, welche verlangt

88,421% C; 4,211% H und 7,368% N.

Der Körper scheint nach folgender Gleichung zu entstehen:

$$2\,C_{14}H_8O_2 + 2\,NH_3 = C_{28}H_{16}N_2 + 3\,H_2O + O$$

Will man ihn in grösserer Menge darstellen, so erhitzt man am besten durch saures schwefligsaures Alkali gereinigtes und aus Alkohol umkrystallisirtes Chinon mit einem bedeutenden Ueberschuss von alkoholischem Ammoniak in zugeschmolzenen Röhren cc. 18—24 Stunden auf 170—180°. Man erhält so fast die ganze Menge des angewandten Chinons als in diesen Sauerstoff freien Körper umgewandelt.

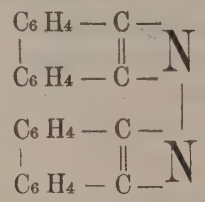
Erhitzt man dagegen nur 6—8 Stunden auf 130—140°, so erhält man ausser den grünen, metallisch glänzenden Schuppen noch die oben näher bezeichneten gelben Krusten, und zwar in um so grösserer Menge, je niedriger man mit der Temperatur bleibt.

Die Verbindung $C_{28}H_{16}N_2$ ist, wie bereits Anschütz und Schultz angegeben haben, und auch v. Sommaruga (a. a. O.) bestätigt hat, in den gebräuchlichen Lösungsmitteln unlöslich. Sie löst sich dagegen in conc. Schwefelsäure. Wenig conc. Schwefelsäure färbt sie roth; werden jedoch grössere Mengen von Säure zugesetzt, so entsteht eine blaue Lösung. Aus dieser fällt Wasser einen fleischrothen Körper, welcher selbst wieder durch conc. Schwefelsäure blau gefärbt wird, in gelben rhombischen Tafeln sublimirt und überhaupt die Eigenschaften der ursprünglichen Verbindung zeigt.

In rauchender Salpetersäure löst sie sich mit dunkelrother Farbe. Doch fällt sofort ein gelber Körper nieder, falls man mit einer grösseren Menge von Substanz operirt hat. Andernfalls bewirkt Wasserzusatz den gelben Niederschlag. Dieser ist nicht mehr der unverändert gebliebene, sauerstofffreie Körper, sondern höchst wahrscheinlich ein Nitroderivat, da er weder durch conc. Schwefelsäure blau gefärbt wird, noch sublimirt, dagegen beim Erhitzen unter Erglühen verbrennt.

Weitere Versuche werden wohl Aufklärung über dieses Reaktionsprodukt geben.

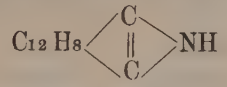
v. Sommaruga hat ebenfalls den Körper $C_{28}H_{16}N_2$ erhalten und ihm den Namen Diphenanthrenazotid beigelegt. Er giebt ihm die Constitutionsformel:



und behauptet, durch die Existenz dieser Verbindung den direkten Nachweis geliefert zu haben, dass im Phenanthrenchinon die beiden Sauerstoffatome unter einander gebunden sein müssten; denn nur so sei es erklärlich, fährt er fort, dass zwei unter einander verbundene, somit in Summe vierwerthige Stickstoff-

atome für vier Sauerstoffatome in zwei Molekülen Phenanthrenchinon eintreten könnten.

v. Sommaruga versuchte noch durch Einwirkung von nascirendem Wasserstoff eine Sprengung des Moleküls herbeizuführen, indem er hoffte, dass die Aufnahme von zwei Atomen dieses Elementes zu einem Phenanthrencarbazol



führen würde. Er destillirte zu dem Zwecke das mit einer 20—30fachen Menge Zinkstaub gemengte Azotid in lebhafter Rothglut, indem er gleichzeitig noch einen Strom Wasserstoffgas durch die Röhre leitete; jedoch ohne Erfolg. Das Azotid blieb vollständig unverändert.

v. Sommaruga spricht nun die Vermuthung aus, dass dieses Azotid der erste Vertreter einer ganzen Klasse neuer Stickstoffverbindungen sein dürfte.

In wie weit er Recht hat, müssen eingehendere Untersuchungen darthun.

Drittes Ammoniakderivat.

Erwärmt man, wie bereits oben erwähnt, das Endprodukt der Einwirkung von alkoholischem Ammoniak auf Phenanthrenchinon bei höherer Temperatur mit Eisessig, so gehen die bereits oben näher characterisirten gelben Krusten in Lösung. Kocht man diese längere Zeit mit Thierkohle, filtrirt und setzt zum Filtrat Ammoniak in genügender Menge, so erhält man als Niederschlag einen rein weissen Körper. Derselbe schmilzt über 250°. Er ist unlöslich in Alkohol, Benzol und Chloroform, dagegen leicht löslich in Eisessig, schwer löslich in Anilin. Da er auf irgend eine Weise krystallisirt nicht erhalten werden konnte, so musste das krystallinische Pulver, wie es durch Ammoniak aus der Lösung in Eisessig gefällt wurde, zur Analyse verwendet werden.

Es wurden folgende Resultate erzielt:

I. 0,1901 gr Substanz ergaben 0,5669 gr CO_2 und 0,0904 gr H_2O.

II. 0,1707 gr Substanz ergaben bei 739,3 mm Barometerstand und 6,5° Temperatur 14,5 cc an feuchtem Stickstoff.

	I.	II.
C.	81,330	—
H.	5,284	—
N.	—	10,0395

Diese Resultate entsprechen der Formel

$$C_{28}H_{19}N_3O,$$

welche verlangt:

81,356% C; 4,6005% H und 10,1695% N.

Die Verbrennung I wurde mit chromsaurem Blei ausgeführt.

Der Körper $C_{28}H_{19}N_3O$ entsteht höchst wahrscheinlich nach der Gleichung:

$$2\,C_{14}H_8O_2 + 3\,NH_3 = C_{28}H_{19}N_3O + 3\,H_2O.$$

Er schmilzt über 250° und lässt sich nicht sublimiren. Er zeigt basische Eigenschaften. Kocht man ihn mit Alkohol und setzt sodann einige Tropfen einer Säure zu, so erfolgt augenblickliche Lösung, aus der beim Erkalten nadelförmige Krystalle von rein weisser Farbe sich ausscheiden. Löst man diese in Alkohol, so kann man die Säure leicht nachweisen. Diese Eigenschaft der Base $C_{28}H_{19}N_3O$, sich in säurehaltigem Alkohol zu lösen, kann man dazu verwenden, die Base rein darzustellen. Es hält nämlich schwer, sie durch Kochen mit Eisessig und Thierkohle rein weiss zu erhalten; auch verliert man bei dieser Art der Reinigung einen grossen Theil der Substanz. Man verfährt daher am besten so, dass man sich die salzsaure Verbindung darstellt und diese entweder durch Kochen mit Kalihydrat zerlegt, oder aber sie in Alkohol löst und der Lösung eine genügende Menge Ammoniak zufügt.

Von Verbindungen der Base mit Säuren wurden die salzsaure, die schwefelsaure und die oxalsaure dargestellt und

einer näheren Untersuchung unterzogen. Auch wurde mit Pikrinsäure ein Reaktionsprodukt erhalten.

Salzsaure Verbindung.

Sie wurde auf die oben angegebene Weise dargestellt und aus Alkohol umkrystallisirt. In Wasser ist sie unlöslich.

Durch Analysen wurden folgende Resultate erzielt:

I. 0,2732 gr Substanz ergaben nach längerem Erwärmen im Luftbade auf 130 — 140° einen Verlust an Wasser von 0,0206 gr.

II. 0,4359 gr Substanz ergaben 0,1281 gr Ag Cl

III. 0,2374 gr Substanz ergaben 0,0737 gr Ag Cl

I. 7,524% H_2O
II. 7,476% HCl
III. 7,896% HCl

Diese Zahlen entsprechen der Formel

$$C_{28}H_{19}N_3O, HCl + 2H_2O,$$

welche verlangt:

7,417% H_2O und 7,518% HCl.

Die Salzsäure-Bestimmung wurde in der Weise ausgeführt, dass die Substanz in absolutem Alkohol gelöst, einige Tropfen Essigsäure und sodann eine genügende Menge $AgNO_3$ zugesetzt wurde.

Schwefelsaure Verbindung.

Sie wurde ebenso wie die salzsaure Verbindung dargestellt. Sie ist in Alkohol sehr schwer löslich und musste, ohne umkrystallisirt zu sein, zur Analyse verwendet werden.

Es wurden folgende Resultate erzielt:

I. 0,2965 gr Substanz ergaben nach längerem Erwärmen im Luftbade auf 130 — 140° einen Verlust an Wasser von 0,082 gr.

II. 0,2965 gr Substanz ergaben 0,0444 gr. $BaSO_4$

III. 0,2484 gr Substanz ergaben 0,0380 gr. $BaSO_4$

IV. 0,5312 gr Substanz ergaben 0,08117 gr. $BaSO_4$

	I.	II.	III.	IV.
H_2O	2,766	—	—	—
H_2SO_4	—	6,298	6,434	6,427

Diese Zahlen entsprechen der Formel:

$$3\,C_{28}H_{19}N_3O,\ H_2SO_4 + 2\,H_2O,$$

welche verlangt:

2,364 % H_2O und 6,3595 % H_2SO_4

Die erste Schwefelsäure-Bestimmung wurde auf dieselbe Weise ausgeführt wie die Salzsäure-Bestimmung. Doch blieb die Base nicht gelöst, sondern fiel mit dem schwefelsauren Baryum zu Boden. Sie wurde mit diesem auf einem Filter gesammelt, getrocknet und geglüht. Der letzte Rest von unverbrannter Kohle wurde durch rauchende Salpetersäure oxydirt.

Bei der zweiten und dritten Analyse dagegen wurde die schwefelsaure Verbindung durch Kochen mit Aetzkali zerlegt. Die Base wurde gesammelt und in dem Filtrate nach schwacher Ansäurung desselben durch Essigsäure die Schwefelsäure mittelst Baryumchlorid gefällt.

Bei den Analysen wurde Substanz angewandt, welche auf verschiedene Weise dargestellt war.

Oxalsaure Verbindung.

Sie wurde wie die salzsaure und die schwefelsaure Verbindung dargestellt. Auch sie musste ihrer geringen Löslichkeit in Alkohol wegen, ohne umkrystallisirt zu sein, zur Analyse verwendet werden. Ferner konnte die Oxalsäure nur nach der zweiten bei der Schwefelsäure-Bestimmung angegebenen Methode, also durch Zerlegen mit Kalihydrat, mittelst Calciumchlorid bestimmt werden.

0,2576 gr Substanz ergaben nach längerem Erwärmen im Luftbade auf 130—140° einen Wasserverlust von 0,0172 gr und nach längerem Glühen des oxalsauren Kalkes 0,0412 gr Ca O.

Diesen Zahlen entsprechen 6,673% H_2O und 26,82% Oxalsäure.

Dieser Oxalsäure-Verbindung kommt wahrscheinlich die Formel zu

$$C_{28}H_{19}N_3O,\ 2\,C_2H_2O_4 + 2\,H_2O,$$

welche verlangt

5,72% H_2O und 28,62% Oxalsäure.

Die gefundenen und berechneten Zahlen stimmen zwar nicht gut mit einander überein, doch hat obige Formel die grösste Wahrscheinlichkeit für sich. Eine zweite Oxalsäure-Bestimmung konnte aus Mangel an Substanz nicht ausgeführt werden.

Pikrinsaure Verbindung.

Erwärmt man die Base $C_{28}H_{19}N_3O$ mit Alkohol und setzt eine alkoholische Lösung von Pikrinsäure zu, so erfolgt sofortige Lösung. Beim Erkalten fällt die Pikrinsäure-Verbindung aus. Sie ist sehr schön gelb gefärbt und erscheint unter dem Mikroskop als aus feinen, durchsichtigen, gelben Nadeln bestehend. In Alkohol ist sie schwer, in Wasser überhaupt nicht löslich.

---

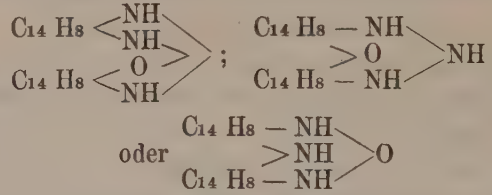
v. Sommaruga, welcher durch Einwirkung von alkoholischem Ammoniak auf Phenanthrenchinon bei höherer Temperatur ebenfalls die Verbindung $C_{28}H_{19}N_3O$ erhalten hat, bestreitet den basischen Character derselben. Doch ist dieser durch die Existenz der oben näher beschriebenen Reactionsprodukte mit Säuren deutlich nachgewiesen. Auch gelang es ihm nur unter Verlust des grössten Theiles der Substanz dieselbe vollständig rein zu erhalten.

v. Sommaruga machte auch den Versuch, diesen Körper mit Zinkstaub in Eisessiglösung zu reduciren; es gelang ihm nicht. Wohl aber erhielt er auf diese Weise ein ziemlich reines Produkt, indem der nascirende Wasserstoff reinigend eingewirkt hatte.

v. Sommaruga erhielt ausser diesem Körper von der Zusammensetzung $C_{28}H_{19}N_3O$ noch einen von derselben Formel aus der von ihm und dem Azotid abfiltrirten Flüssigkeit, welcher basische Eigenschaften besass.

Mir ist es nicht gelungen, ihn in derselben aufzufinden, obschon ich im Allgemeinen unter denselben Bedingungen gearbeitet habe wie v. Sommaruga. Nur habe ich gereinigtes Chinon angewandt; v. Sommaruga dagegen hatte bei seinen Versuchen unreines Chinon benutzt. Die Entstehung dieses isomeren Körpers lässt sich daher vielleicht durch Einwirkung von Ammoniak auf Verunreinigungen des Phenanthrenchinons erklären.

v. Sommaruga stellt für seine Verbindungen von der Zusammensetzung $C_{28}H_{19}N_3O$ folgende Strukturformeln auf:



Da er durch nascirenden Wassersoff kein Reductionsprodukt erhielt, so erschien ihm die erste der obigen drei Formeln, also die unsymmetrische als nicht zutreffend ausser Betracht zu kommen. Jeder der beiden isomeren Verbindungen erkennt er dann eine der beiden symmetrischen Strukturformeln zu, doch lässt er noch unentschieden welche.

Viertes Ammoniakderivat.

Die von den Körpern $C_{28}H_{16}N_2$ und $C_{28}H_{19}N_3O$ abfiltrirte Flüssigkeit zeigt ausgezeichnet grüne Fluorescenz. Sie verliert diese jedoch bei Zusatz von Säure. Säuert man sie vollständig an und verdünnt durch Wasser, so fällt ein röthlich gelber Körper nieder. Rathsam ist es nicht, ihn auf diese Weise aus der Lösung darzustellen, da leicht Verharzung eintritt. Man dampft am besten das mit Salzsäure versetzte Filtrat zur Trockne ein und setzt dem Rückstand kalten Alkohol zu. Die Base wird durch diesen vollständig gelöst, während etwa durch Ammoniak unangegriffen gebliebenes Chinon, da dieses in kaltem

Alkohol ziemlich schwer löslich ist, zurückbleibt. Die Lösung zeigt sehr schöne grüne Fluorescenz und kann durch Erwärmen mit Thierkohle von den Verunreinigungen befreit werden. Die Flüssigkeit wird alsdann wiederum mit Salzsäure zur Trockne verdampft und der Rückstand über Schwefelsäure getrocknet. In ihm ist keine Spur von Salzsäure mehr nachweisbar. Er ist also eine sehr schwache Base, da schon Alkohol genügt, um die salzsaure Lösung zu zerlegen.

Die Verbrennungen führten zu keiner bestimmten Formel. Es wurden folgende Resultate erzielt:

I. 0,0990 gr Substanz ergaben 0,2743 gr CO_2 und 0,0643 gr H_2O.

II. 0,1312 gr Substanz ergaben 0,3731 gr CO_2 und 0,0663 gr H_2O.

III. 0,1478 gr Substanz ergaben 0,4025 gr CO_2 und 0,0814 gr H_2O.

IV. 0,1470 gr Substanz ergaben 8,483% Stickstoff.

	I.	II.	III.	IV.
C	75,565	77,57	74,27	—
H	7,216	5,61	6,119	—
N	—	—	—	8,483

Die Verbrennungen I und III wurden mit chromsaurem Blei, II dagegen im offenen Rohr im Sauerstoffstrom ausgeführt.

v. Sommaruga hat ausser den drei schon näher beschriebenen Ammoniakderivaten auch noch ein viertes erhalten. Er gibt an, dass seine erzielten Resultate am Besten mit der Formel $C_{14}H_8(NH)_2$ übereinstimmten. Er würde demnach einen sauerstofffreien Körper unter Händen gehabt haben. Dass mein viertes Ammoniakderivat Sauerstoff enthält, ist aus obigen Zahlen leicht zu ersehen; man kann sogar schon mit einiger Bestimmtheit behaupten, dass Stickstoff und Sauerstoff ungefähr in derselben Menge vorhanden sind.

Auch erwähnt v. Sommaruga nicht, bei der alkoholischen Lösung seines vierten Derivats Fluorescenz beobachtet zu haben.

Aus Mangel an Material und Zeit musste von einer genaueren Untersuchung dieses Körpers Abstand genommen werden.

Verhalten von wässrigem 30procentigem Ammoniak gegen Phenanthrenchinon bei höherer Temperatur.

Wird durch saures schwefligsaures Alkali gereinigtes Phenanthrenchinon mit 30procentigem wässrigem Ammoniak ca. 9 Stunden auf 150—160° in zugeschmolzenen Röhren erhitzt, so erhält man nach dem Erkalten als ausgeschiedene Masse der Hauptmenge nach unverändert gebliebenes Chinon, mit diesem gemengt eine geringe Menge des Körpers von der Zusammensetzung $C_{28}H_{19}N_3O$. Er ist vollständig identisch mit dem durch Einwirkung von alkoholischem Ammoniak auf Phenanthrenchinon bei höherer Temperatur erhaltenen $C_{28}H_{19}N_3O$. Er ist in Alkohol unlöslich und gibt auch die für ihn sehr charakteristischen Verbindungen mit Säuren.

Ausserdem erhält man noch eine geringe Spur der Verbindung, deren alkoholische Lösung sehr schön grün fluorescirt.

Am Besten trennt man diese drei Körper von einander, indem man das ganze Produkt mit sehr verdünnter Essigsäure verschiedene Male auskocht. Man extrahirt auf diese Weise den in alkoholischer Lösung fluorescirenden Körper und kann ihn durch Ammoniak aus der Lösung ausfällen. Den Rest kocht man mit viel Alkohol längere Zeit am Rückflusskühler. Das Chinon wird sich lösen, während der Körper $C_{28}H_{19}N_3O$ zurückbleibt. Dieser kann nun auf die oben angegebene Weise gereinigt werden. Am zweckmässigsten geschieht es, indem

man die alkoholische Lösung des salzsauren Salzes durch Ammoniak zerlegt.

In dem ursprünglichen, Ammoniak enthaltenden Filtrat bewirkt ein Ueberschuss von Salzsäure einen röthlichgelben Niederschlag. Dieser ist in Ammoniak löslich, sowie in allen Hydraten und Carbonaten der Alkalien. Auch in Alkohol löst er sich leicht auf. Die Lösung zeigt grüne Fluorescenz. Man reinigt ihn, indem man den durch Salzsäure erhaltenen Niederschlag in kohlensaurem Natron löst, filtrirt und das Filtrat zur Trockne verdampft. Der Rückstand wird mit Alkohol aufgenommen. Versetzt man diese alkoholische Lösung mit Chlorbaryum, so erhält man das Baryumsalz als einen in Alkohol unlöslichen Niederschlag. Säure bewirkt sofortige Ausscheidung des ursprünglichen Körpers.

Dieser zeigt, wie aus Obigem deutlich erhellt, Säurecharacter. Man kann von ihm alle Metallsalze darstellen. Er ist stickstoffhaltig und vielleicht ähnlich der Diphenylenglycolsäure zusammengesetzt.

Bei einer Baryumbestimmung, welche durch einfaches Glühen des Baryumsalzes mit conc. Schwefelsäure bewirkt wurde, ergaben 0,3016 gr Substanz 0,0477 gr. $BaSO_4$, mithin 9,2993% Ba.

Aus Mangel an Zeit und Material musste auf eine eingehendere Untersuchung dieses Körpers verzichtet werden. Es wird aber lohnend sein ihn etwas genauer zu studiren, da es interessant sein wird aufzuklären, wie durch Einwirkung von Ammoniak auf Phenanthrenchinon ein Körper mit dem Character einer Säure entstehen kann. Auch wird er vielleicht mehr als die oben näher beschriebenen Ammoniakderivate Aufschluss über die Constitution des Phenanthrenchinons geben.

Erhitzt man Phenanthrenchinon auf höhere Temperatur, während man gleichzeitig einen Strom trocknen Ammoniakgases darüber leitet, so erhält man kein Derivat des Chinons, sondern dieses bleibt unverändert. Selbst wenn man über schmelzendes Chinon trocknes Ammoniakgas leitet, bleibt dieses unangegriffen.

Einwirkung von Methylamin auf Phenanthrenchinon bei höherer Temperatur.

Trägt man in siedenden Alkohol, der mit einer genügenden Menge von Methylamin versetzt ist, grössere Mengen von Chinon ein, so löst sich dieses mit rother Farbe mit Leichtigkeit vollständig darin auf. Beim Erkalten fällt eine gelbe Verbindung in krystallinischen Körnern nieder. Wird nach einigen Stunden abfiltrirt, und lässt man das Filtrat an der Luft verdunsten, so krystallisiren aus demselben grosse wasserhelle Krystalle aus. Diese lösen sich leicht in heissem Alkohol und können aus ihm durch Kochen mit Thierkohle leicht rein erhalten werden. Sie schmelzen bei 185—186°.

Durch Verbrennen im offenen Rohr im Sauerstoffstrom wurden folgende Resultate erzielt:

I. 0,2237 gr Substanz ergaben 0,6736 gr CO_2 und 0,1103 gr H_2O.

II. 0,1697 gr Substanz ergaben 0,5083 gr CO_2 und 0,0825 gr H_2O.

III. 0,2393 gr Substanz ergaben 0,7195 gr CO_2 und 0,1164 gr H_2O.

IV. 0,1566 gr Substanz ergaben bei 746 mm Barometerstand und 20,3° Temperatur 17 ccm an feuchtem Stickstoff.

	I.	II.	III.	IV.
C	82,119	81,700	82,001	—
H	5,498	5,421	5,409	—
N	—	—	—	11,224

Die erhaltenen Zahlen stimmen auf die Formel $C_{16}H_{14}N_2$, welche verlangt

82,05% C; 5,983% H; 11,966% N.

Dieses Methylaminderivat scheint demnach nach der Gleichung zu entstehen:

$$C_{14}H_8O_2 + 2\,CH_3NH_2 = C_{16}H_{14}N_2 + 2\,H_2O.$$

Wie schon oben angegeben, erhält man diese Verbindung aus ihrer alkoholischen Lösung in grossen, wasserhellen Krystallen vom Schmelzpunkt 185—186°. So viel sich erkennen liess, schienen sie dem rhombischen System anzugehören. Sie sublimiren nicht, schmelzen aber ohne Veränderung.

Am schönsten und reinsten erhält man den Körper, wenn man das unreine Produkt in Alkohol löst, etwas Salzsäure zusetzt und endlich verdünntes Ammoniak bis zu dem Punkte, wo ein Niederschlag entsteht, dieser jedoch bei gelindem Erwärmen sich wieder löst.

Beim Erkalten krystallisirt er aus dieser Lösung in vollständig wasserhellen, rhombischen Tafeln.

Es kommt ihm höchst wahrscheinlich die Constitutionsformel zu:

$$\begin{array}{l} C_6H_4-C=N.CH_3 \\ | \qquad\quad | \\ C_6H_4-C=N.CH_3 \end{array}$$

In Essigsäure-Anhydrid ist er ungemein löslich. Nach dem Verdunsten des Anhydrids bleibt ein weisser Körper zurück, der aus Alkohol umkrystallisirt den Schmelzpunkt 186—187° zeigt und auch der Krystallform nach als die unverändert gebliebene Methylaminverbindung sich erweist.

Diese Methylaminverbindung von der Zusammensetzung $C_{16}H_{14}N_2$ löst sich leicht in verdünnten Säuren. Zur Darstellung der Salze löst man am Besten die Base in möglichst wenig Alkohol und setzt genügend Säure zu. Beim Erkalten krystallisiren die Salze in wasserhellen rhombischen Tafeln aus.

Die Salzsäure-Verbindung, auf die eben angegebene Weise dargestellt, wird in schönen, wasserhellen, rhombischen Tafeln erhalten. Sie ist in Alkohol schwer, in Wasser leicht löslich.

0,3187 gr Substanz ergaben 0,1667 gr Ag Cl = 13,304 % H Cl.

Dieses Resultat entspricht der Formel:

$C_{16} H_{14} N_2$, H Cl,

welche verlangt:

13,493% H Cl.

Die schwefelsaure Verbindung wurde ebenso dargestellt wie die salzsaure. Auch sie ist in Alkohol ziemlich schwierig, in Wasser dagegen leicht löslich.

Löst man die Base in heisser verdünnter Schwefelsäure, so erhält man das Salz in zu Warzen gruppirten Nadeln.

Analysen:

I. 0,6127 gr Substanz ergaben 0,3172 gr $BaSO_4$.

II. 0,2069 gr Substanz ergaben 0,1085 gr $BaSO_4$ und 0,0107 gr Wasser.

	I.	II.
H_2SO_4	21,8	22,18
H_2O	—	5,17

Bei der Wasserbestimmung wurde während des Erhitzens auf 150—160° gegangen.

Diese Resultate passen für keine Formel. Es ist dieses auch leicht erklärlich, da die Schwefelsäure-Verbindung beim Umkrystallisiren aus Alkohol oder Wasser Schwefelsäure verliert, was daraus erhellt, dass blaues Lackmuspapier durch die alkoholische Lösung geröthet wird. Es genügt schon das Auswaschen des ursprünglichen Salzes mit Alkohol, um theilweise Zerlegung herbeizuführen.

Die schwefelsaure Verbindung scheint beim Umkrystallisiren überzugehen in ein Gemenge von

I. $C_{16} H_{14} N_2, H_2SO_4 + H_2O$ und

II. $2\,C_{16} H_{14} N_2, H_2SO_4 + 2\,H_2O$

Die I. Formel verlangt:

28,00% H_2SO_4 und 5,14% H_2O.

Die II. 16,213% H_2SO_4 und 5,98% H_2O.

Das Mittel aus beiden ist:

22,107% H_2SO_4 und 5,56% H_2O.

Die analysirte, wiederholt umkrystallisirte schwefelsaure Verbindung scheint demnach gleichviel von beiden zu enthalten, da die Analysen 21,8 und 22,18% H_2SO_4 ergeben haben, während 22,107% H_2SO_4 gefordert werden. Auch stimmt hiermit der gefundene Gehalt an Wasser ziemlich überein.

Um nun ein Zerlegen des Salzes zu vermeiden, wurde die Base in etwas verdünntem Alkohol gelöst und Schwefelsäure zugesetzt. Wurde das Krystallisationsprodukt mit Alkohol nicht ausgewaschen, so ergaben

0,4230 gr Substanz 0,2946 gr $BaSO_4$, mithin 29,29% H_2SO_4;

wurde es dagegen nur einige Male mit absolutem Alkohol ausgewaschen, so ergaben

0,2651 gr Substanz 0,1695 gr $BaSO_4$, mithin nur 26,91% H_2SO_4.

Auch mit Oxalsäure erhält man eine Verbindung und zwar von der Formel:

$$C_{16}H_{14}N_2, C_2O_4H_2 + H_2O.$$

Sie hat die Eigenschaften der Salzsäure-Verbindung, nur ist sie in Alkohol löslicher.

0,3885 gr Substanz ergaben 0,0630 gr CaO und
0,2006 gr Substanz ergaben 0,0105 gr H_2O.

Diese Zahlen entsprechen

26,2646% Oxalsäure und 5,234% H_2O.

Die Formel verlangt

26,316% Oxalsäure und 5,263% H_2O.

Die salpetersaure Verbindung, welche wie die übrigen Salze dargestellt wurde, ist in Wasser schwer, in Alkohol fast gar nicht löslich.

Die pikrinsaure Verbindung wird dargestellt, indem man die Base in Alkohol löst und eine alkoholische Lösung von Pikrinsäure zusetzt. Es entsteht sofort ein schön gelber Niederschlag, welcher in Wasser unlöslich, in grossen Mengen Alkohol nur sehr schwer löslich ist.

0,3059 gr derselben wurden mit Kalihydrat längere Zeit erwärmt und auf diese Weise zerlegt. Die regenerirte Base wurde auf einem bei 100° getrockneten Filter gesammelt, bei 100° getrocknet und gewogen. Es wurden erhalten

0,1488 gr = 45,578% Base.

Nimmt man an, dass 1 Mol. Pikrinsäure sich mit 1 Mol. der Base vereinige, mithin die Formel:

$$C_{16}H_{14}N_2, C_6H_2(NO_2)_3OH,$$

so hätte man 50,54% Base zurückerhalten müssen; nimmt man dagegen die Formel an:

$$C_{16}H_{14}N_2, C_6H_2(NO_2)_3OH + H_2O,$$

so verlangt diese 48,578% Base, während nur 45,578% gefunden wurden. Jedenfalls ist aber erwiesen, dass 1 Mol. Pikrinsäure mit 1 Mol. Base, ob mit oder ohne Wasser kann zunächst gleichgültig sein, zu einer beständigen Verbindung sich vereinigt.

Um die zuerst aus der mit Methylamin versetzten alkoholischen Lösung ausgeschiedene gelbe Verbindung vollständig von dem etwa anhaftenden oder mit auskrystallisirten $C_{16}H_{14}N_2$ vollständig zu befreien, erwärmt man sie mit Alkohol längere Zeit, wodurch die Verunreinigungen in Lösung gehen. Der Rückstand ist in Benzol ziemlich schwer, in Alkohol noch schwerer, dagegen in Chloroform ziemlich leicht löslich. Versetzt man die Chloroform-Lösung mit Alkohol, so verdunstet das Chloroform langsam und die gelbe Verbindung scheidet sich in grösseren, gelben, durchsichtigen Krystallen aus, welche jedoch an der Luft ihre Durchsichtigkeit bald verlieren. Der Schmelzpunkt derselben liegt über 250°.

Im offenen Rohr im Sauerstoffstrom kann dieses Methylaminderivat nicht verbrannt werden, da stets eine bedeutende Menge unverbrannter Kohle im Platinschiffchen zurückbleibt.

Die Verbrennungen mit gepulvertem Kupferoxyd ergaben gute Resultate in Bezug auf den Wasserstoff, ziemlich schlechte

dagegen in Bezug auf den Kohlenstoff. Am besten führt man die Verbrennungen mit chromsaurem Blei aus.

Es wurden folgende Resultate erzielt:

I. 0,2374 gr Substanz ergaben 0,3900 gr CO_2 und 0,1034 gr H_2O.

II. 0,1821 gr Substanz ergaben 0,5919 gr CO_2 und 0,0865 gr H_2O.

III. 0,1927 gr Substanz ergaben 0,5935 gr CO_2 und 0,0873 gr H_2O.

IV. 0,1618 gr Substanz ergaben 0,4889 gr CO_2 und 0,0944 gr H_2O.

V. 0,1879 gr Substanz ergaben 0,5710 gr CO_2 und 0,1016 gr H_2O.

VI. 0,2588 gr Substanz ergaben 0,7325 gr CO_2 und 0,1393 gr H_2O.

VII. 0,1488 gr Substanz ergaben 0,4525 gr CO_2 und 0,0713 gr H_2O.

VIII. 0,1687 gr Substanz ergaben bei 750,5 mm Barometerstand und 12,5° Temperatur 6,5 ccm an feuchtem Stickstoff.

IX. 0,2252 gr Substanz ergaben bei 749 mm Barometerstand und 12,2° Temperatur 8,75 ccm an feuchtem Stickstoff.

	C	H	N
I.	44,797	4,799	—
II.	88,65	5,27	—
III.	83,998	5,048	—
IV.	82,416	6,48	—
V.	82,88	6,01	—
VI.	77,192	5,98	—
VII.	82,93	5,323	—
VIII.	—	—	4,504
IX.	—	—	4,583

Zu den Analysen 1, 2 und 3 wurde Substanz angewandt, welche aus Benzol umkrystallisirt war; zu 4, 5 und 6 solche, welche aus Chloroform erhalten wurde und zu 7, 8 und 9 aus Alkohol umkrystallisirte.

Die Verbrennung 1 wurde im offenen Rohr im Sauerstoffstrom ausgeführt; 2, 3, 4 und 6 mit gepulvertem Kupferoxyd, 5 und 7 dagegen mit chromsaurem Blei.

Die Zahlen der Analysen 3, 4, 5, 7, 8 und 9 stimmen einigermassen auf die Formel

$$C_{44}\,H_{30}\,N_2\,O_3$$

welche verlangt

83,28% C; 4,69% H und 4,416% N.

Die Verbindung scheint demnach nach der Gleichung

$$3\,C_{14}\,H_8\,O_2 + 2\,C\,H_3\,N\,H_2 = C_{44}\,H_{30}\,N_2\,O_3 + 2\,H_2\,O + O$$

zu entstehen.

Ob die untersuchte Substanz eine einheitliche Verbindung war oder ein Gemenge von zweien, konnte nicht constatirt werden, etwa nicht aus Mangel an Substanz, denn sie kann sehr leicht in grossen Mengen erhalten und auch in einen zur Untersuchung geeigneten Zustand gebracht werden, sondern aus Mangel an charakteristischen Eigenschaften derselben.

Setzt man diese gelbe Methylaminverbindung den Dämpfen starker Salzsäure aus, so färbt sie sich sofort indigblau. Bei auffallendem Licht erscheint dieser blaue Körper in Wasser suspendirt kupferroth. Man stellt sich die blaue Verbindung am besten durch Einleiten von trocknem Salzsäuregas in eine Auflösung des gelben Methylaminderivates in Benzol dar. Sie ist wenig beständig. Bereits durch heissen Alkohol oder heisses Wasser wird sie zerlegt.

Setzt man dagegen der alkoholischen Lösung einen Tropfen conc. Salzsäure zu, so bleibt die blaue Farbe erhalten.

Beim Verdunsten dieser angesäuerten alkoholischen Lösung wurden oft weisse Nadeln beobachtet, welche sich wie die salzsaure Verbindung der Base $C_{16}\,H_{14}\,N_2$ verhielten. Es lag demnach nahe zu vermuthen, dass diese gelbe Verbindung durch

conc. Salzsäure nach und nach in die erste Methylaminbase übergehe.

Um dieses zu entscheiden, erhitzte ich die gelbe Verbindung mit rauchender Salzsäure im zugeschmolzenen Rohr ca. 9 Stunden lang auf 150 – 160°. Der blaue Körper war nach dem Erkalten noch vorhanden, jedoch mit weissen Nadeln gemengt. Diese lösten sich in verdünntem Alkohol. Zum Filtrat wurde Ammoniak in genügender Menge zugefügt. Es entstand ein weisser Niederschlag, welcher vollständig die Eigenschaften der ersten Methylaminbase von der Zusammensetzung $C_{16}H_{14}N_2$ besass. Aus verdünntem Alkohol wurde er in rhombischen Tafeln vom Schmelzpunkt 185—186° erhalten. Es scheint demnach in der That das erste Methylaminderivat aus dem zweiten zu entstehen.

Die abfiltrirte blaue Verbindung wurde von Neuem mit rauchender Salzsäure ca. 5 Stunden lang auf 180—190° erhitzt. Als Reaktionsprodukt wurde eine geschmolzene dunkelblaue bis schwarze Masse erhalten, welche mit der ursprünglichen blauen Verbindung nicht identisch sein dürfte. Beim Kochen mit Alkohol verliert sie ihre blaue Farbe; diese wird jedoch durch Zusatz von einem Tropfen conc. Salzsäure wieder hergestellt. Eisessig löst den erhaltenen Körper nur sehr wenig mit blauer Farbe auf; diese verschwindet bei Zusatz von Wasser. In Anilin löst er sich mit dunkelrothbrauner Farbe. In dieser Lösung bewirkt Alkohol einen dunkelbraunen Niederschlag, welcher in heissem Alkohol unlöslich ist. Ob das Anilin nur lösend aufgetreten ist, oder ob es substituirend eingewirkt hat, müssen eingehendere Untersuchungen klar legen.

Wird durch saures schwefligsaures Alkali gereinigtes und aus Alkohol umkrystallisirtes Phenanthrenchinon mit Alkohol und Methylamin ca. 6 Stunden lang im zugeschmolzenen Rohr im Wasserbade erwärmt, so erhält man nach dem Erkalten auskrystallisirt braune Schüppchen, welche in hellen Tafeln sublimiren. Sie sind jedenfalls ein neues Methylaminderivat, dessen Formel und Eigenschaften noch festzustellen sein würden.

Man erhält denselben Körper, wenn man die gelbe Methylaminverbindung mit Alkohol und Methylamin während einiger Stunden auf 130—140° erhitzt.

Er ist höchst wahrscheinlich dem Diphenanthrenazotid analog zusammengesetzt.

Einwirkung von Methylamin auf Phenanthrenchinon bei gewöhnlicher Temperatur.

Wird Phenanthrenchinon mit einer ziemlich grossen Menge von Alkohol und genügend viel Methylamin in Röhren eingeschlossen und unter wiederholtem Umschütteln mehrere Tage hingestellt, so erhält man als Reactionsprodukt ausser einer ziemlich unbedeutenden Menge des gelben Methylaminderivats Kugeln von einer weissen Verbindung, welche dem Aussehen nach als ein neuer Körper erscheint. Doch ergeben eingehendere Versuche, dass man es mit der bereits früher kennen gelernten Methylaminverbindung von der Zusammensetzung $C_{16}C_{14}N_2$ zu thun hat.

Diese Darstellungsweise des Körpers $C_{16}H_{14}N_2$ ist jedenfalls der früher angegebenen vorzuziehen, da man durch sie fast das ganze Chinon in ihn umgeändert und nur wenig mit der gelben Methylaminverbindung gemengt erhält.

Bei der Darstellung der Methylaminderivate ist es nicht anzuempfehlen, die erhaltenen Mutterlaugen durch Eindampfen zu condensiren, da man unter dieser Bedingung harzige Endprodukte erhält und beim Reinigen derselben zu viel einbüssen wird. Besser ist es durch Stehenlassen an der Luft sich die Flüssigkeiten condensiren zu lassen.

Einwirkung von Aethylamin auf Phenanthrenchinon.

Erhitzt man Alkohol mit Aethylamin bis zum Sieden und trägt nach und nach gereinigtes Phenanthrenchinon in diese Flüssigkeit ein, so erfolgt sofortige Lösung mit dunkelrother Farbe. Während des Erkaltens fällt ein gelblich grüner Körper nieder, welcher sich ähnlich der gelben Methylaminverbindung verhält. In conc. Salzsäure löst er sich mit blauer Farbe. Dagegen scheint er sich leichter reinigen zu lassen, da, so viel ich beurtheilen konnte, er in Alkohol leichter löslich ist als das entsprechende Methylaminderivat. Es würde sich jedenfalls der Mühe verlohnen, ihn eingehender zu untersuchen, um so auch Aufschluss über das entsprechende Methylaminderivat zu erhalten.

Versetzt man das ursprüngliche Filtrat mit Salzsäure, fügt ziemlich viel Wasser und endlich so viel Ammoniak zu, dass der etwa entstandene Niederschlag bei gelinder Wärme sich sofort wieder löst, so erhält man durchsichtige, dünne Tafeln einer Aethylaminverbindung, welche sich vollständig so verhält, wie das Methylaminderivat $C_{16}H_{14}N_2$.

Einwirkung von Anilin resp. Toluidin auf Phenanthrenchinon.

Durch Einwirkung von Anilin auf Phenanthrenchinon bei gewöhnlicher oder bei höherer Temperatur charakteristische Verbindungen zu erhalten, wollte nicht gelingen.

Es wurde folgender Versuch angestellt:

Chinon wurde mit Alkohol und Anilin während 5 Stdn. auf ca. 150° erhitzt. Es resultirte eine rothbraune Lösung. Diese wurde mit Wasser

versetzt. Es fiel eine zähe harzige Masse aus, welche allmählich krystallinisch erstarrte. Sie wurde gesammelt, getrocknet und in Benzol gelöst. Nach Zusatz von wenig Petrolaether zu dieser rothen Lösung fiel nach und nach ein schwarzer, harziger, nach dem Trocknen krystallinischer Körper aus. Dieser gab mit alkoholischem Kali gekocht eine dunkelrothe, fast schwarze Verbindung.

Der ursprüngliche schwarze Körper, in Alkohol gelöst und mit conc. Salzsäure gekocht, wurde blau.

Auf die weitere Untersuchung wurde verzichtet.

Chinon mit salzsaurem Anilin während 2 Stunden im Oelbade auf 176—180° erhitzt, ergab einen schwarzen Körper, welcher sich in Alkohol mit rothbrauner Farbe löste.

Chinon mit festem salzsaurem Anilin innig gemengt und über freiem Feuer mit demselben erhitzt, ergab einen grünen Körper. Ein Theil von ihm wurde von Benzol mit rothbrauner Farbe, der Rückstand von Alkohol mit grüner Farbe gelöst. Beim Erkalten fiel der grüne Körper wieder aus.

Einwirkung von Diphenylamin auf Phenanthrenchinon.

Wurde Diphenylamin mit Alkohol und Phenanthrenchinon im zugeschmolzenen Rohr auf höhere Temperatur erhitzt, so resultirte als Endprodukt wieder Phenanthrenchinon und Diphenylamin.

Schlusswort.

Bereits in der Einleitung wurde die Analogie von Phenanthrenchinon und Benzil hervorgehoben und zu gleicher Zeit bemerkt, dass die Ammoniakderivate beider jedenfalls eine eingehendere Untersuchung dieser Analogie ermöglichen möchten. Jetzt, wo die Formeln für drei Ammoniakderivate des Phenanthrenchinons vorliegen, kann man weitere Punkte für einen Vergleich zwischen beiden anführen.

Ich gebe in nachfolgenden zwei Reihen ein Verzeichniss der entsprechenden Ammoniakderivate, und zwar in der ersten des Phenanthrenchinons, in der zweiten des Benzils:

I. $C_{14}H_9NO$; $C_{28}H_{16}N_2$.
II. $C_{14}H_{11}NO$; $C_{28}H_{18}N_2$.

Alles was wir bis jezt über die Ammoniakderivate des Benzils wissen, verdanken wir Laurent[1]). Dieser hatte durch Einwirkung von alkoholischem Ammoniak auf Benzil drei Derivate erhalten:

$C_{14}H_{11}NO$, $C_{28}H_{22}N_2O_2$ und $C_{28}H_{18}N_2$
Imabenzil. Benzilimid. Benzilam.

Die Formel $C_{28}H_{18}N_2$ wird falsch sein, da nach der Constitution des Benzils oder Dibenzoyls:

$$\begin{array}{l} C_6H_5-CO \\ \quad\quad | \\ C_6H_5-CO \end{array}$$

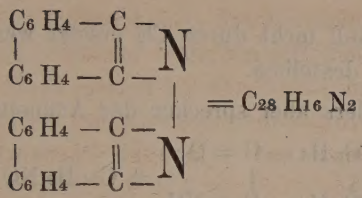
1) Gerhardt, Lehrbuch der organ. Chemie III.

die Derivate, welche durch Condensation zweier Molecüle entstehen, wenigsten H_{20} enthalten müssen. Es wird demnach wohl dem Benzilam Laurents die Formel $C_{28}H_{20}N_2$ zukommen müssen. Diese correspondirt vollständig mit der Formel $C_{28}H_{16}N_2$, da 1 Molecül Benzil von 1 Molecül Phenanthrenchinon und ebenso 1 Molecül Imabenzil von 1 Molecül Phenanthrenchinonimid durch einen Mehrgehalt von 2H sich unterscheiden, zwei Molecüle mithin um 4H differiren müssen.

Für das dritte Ammoniakderivat des Phenanthrenchinons ist kein entsprechendes des Benzils vorhanden. Doch scheint Laurent nicht alle Verbindungen, welche durch Einwirkung von alkoholischem Ammoniak auf Benzil entstehen, erhalten zu haben, da Herr M. Henius, welcher im hiesigen Universitäts-Laboratorium die Untersuchungen jenes berühmten Forschers wieder aufgenommen, bis jetzt ein Ammoniakderivat des Benzils erhalten hat, welches nach den erzielten Resultaten mit keinem Derivate Laurents identisch zu sein scheint. Es müssen die Ergebnisse weiterer Forschungen des Herrn Henius abgewartet werden, um endgültige Schlussfolgerungen ziehen zu können. Auch würden die Methylamin- resp. Aethylaminderivate des Benzils, sowie die Einwirkung von Essigsäure-Anhydrid auf das Imabenzil einer genauen Untersuchung unterworfen werden müssen. Sollten sich noch weitere Beziehungen zwischen Benzil und Phenanthrenchinon ergeben, so würde die Auffassung des Phenanthrenchinons als Diketon als richtig bewiesen sein.

Durch meine Untersuchungen habe ich noch nicht endgültig entscheiden können, ob die Graebe'sche oder die Fittig'sche Auffassungsweise des Phenanthrenchinons die richtige ist. Doch scheint mir die letztere mehr Wahrscheinlichkeit für sich zu haben.

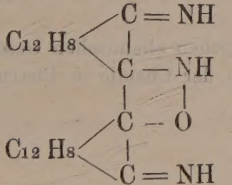
Obschon v. Sommaruga behauptet, durch die Existenz der Verbindung:

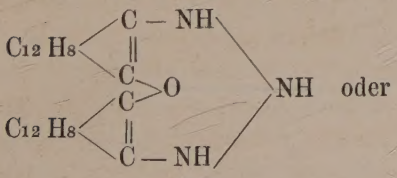


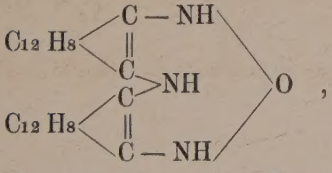
$= C_{28} H_{16} N_2$

den Nachweis geliefert zu haben, dass die beiden Sauerstoffatome im Chinon mit einander verbunden sein müssten, so ist diese Behauptung richtig, wenn er die doppelte Bindung der Kohlenstoffatome zur Voraussetzung macht. Ebenso nahe aber liegt die Erklärung, dass bei Annahme der von Fittig für das Phenanthrenchinon aufgestellten Theorie, also bei einfacher Bindung der Kohlenstoffatome mit einander, durch den Ersatz je zweier Sauerstoffatome durch ein Stickstoffatom doppelte Bindung der Kohlenstoffatome erfolgt.

Unter derselben Voraussetzung kann man für das dritte Ammoniakderivat von der Zusammensetzung $C_{28} H_{19} N_3 O$ die Constitutionsformeln aufstellen:

1) 

2) 

3) 

von denen die erste die meiste Wahrscheinlichkeit für sich hat.

Dass der Sauerstoff nicht durch Cl_2 ersetzt werden kann, liegt an der Bindung desselben.

Ganz besonders aber sprechen das Ammoniakderivat

$$\begin{array}{l} C_6H_4 - C = O \\ \quad | \qquad | \\ C_6H_4 - C = NH \end{array} = C_{14}H_9NO$$

und das Methylaminderivat

$$\begin{array}{l} C_6H_4 - C = N.CH_3 \\ \quad | \qquad | \\ C_6H_4 - C = N.CH_3 \end{array} = C_{16}H_{14}N_2$$

für die von Fittig und Siepermann aufgestellte Constitutionsformel des Phenanthrenchinons

$$\begin{array}{l} C_6H_4 - C = O \\ \quad | \qquad | \\ C_6H_4 - C = O \end{array}$$

Berl. Ber. = Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft.
Ann. Chem. Pharm. = Annalen der Chemie u. Pharmacie.

Vorstehende Arbeit wurde während der letzten Semester im chemischen Universitäts-Laboratorium zu Marburg angefertigt.

Dem Director desselben, meinem hochverehrten Lehrer

Herrn Professor Dr. Th. Zincke

spreche ich an dieser Stelle für seine freundliche Unterstützung und sein reges Interesse an derselben meinen tief gefühltesten Dank aus.

Adolf Hof.